Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen bei Niederfrequenz

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Philosophischen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

WOLFDIETRICH SCHAFFELD

aus Peine

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Januar 1935

Tag der Promotion: 10. Mai 1935

59

Referenten: Privatdozent Dr. Orthmann
Professor Dr. Wehnelt

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltverzeichnis

Seite

I. Einleitung und Beschreibung von Apparatur und Messverfahren 1

II. Störungen und deren Beseitigung 2

III. Messergebnisse an KNO_3, $NaNO_3$, $AgNO_3$, HCl und H_2SO_4 4

Zusammenfassung 8

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544314_0059

I. Einleitung und Beschreibung von Apparatur und Messverfahren

Im folgenden werden die Ergebnisse von Messungen der Dielektrizitätskonstanten von Elektrolyten in Abhängigkeit von der Konzentration nach einer Kraftwirkungsmethode mitgeteilt, die im Anschluss an eine Arbeit von Orthmann 1) ausgeführt wurden. In einem homogenen elektrischen Felde befindet sich ein Ellipsoid, dessen Rotationsachse 45^0 gegen die Feldrichtung geneigt ist. Das Drehmoment des Feldes auf das Ellipsoid ist nach Berechnungen von Fürth 2) $D = A E^2 \varepsilon \sin 2\alpha$, wobei A eine Apparatur-Konstante, E die Feldstärke, ε die D.K. des das Ellipsoid umgebenden Mediums und α den Winkel zwischen Rotationsachse und Richtung des Feldes bedeutet. Man erkennt, dass für $\sin 2\alpha = 1$ das Drehmoment ein Maximum und somit für $\alpha = 45^0$ für kleine Ausschlagswinkel vom Ausschlagswinkel unabhängig wird. Es wurde deswegen bei allen folgenden Messungen grosser Wert darauf gelegt, das Ellipsoid möglichst genau in die 45^0 Stellung zu bringen. Um genaue Spannungsmessungen zu vermeiden, wurden 2 parallel geschaltete Messgefässe benutzt, von denen das eine als Vergleichsgefäss immer dieselbe Lösung (0,001 n des jeweiligen Elektrolyten) enthielt, während das eigentliche Messgefäss für Lösungen verschiedener Konzentrationen benutzt wurde. Alle Messungen sind daher Vergleichsmessungen, was für die Untersuchung des Konzentrationsverlaufes der D.K. belanglos ist. Das Verhältnis des Ausschlages des Messgefässes, das eine Lösung der Konzentration c enthält, zum Ausschlag des Vergleichsgefässes, das mit einer 0,001n Lösung gefüllt ist, ergibt bei Division durch das Ausschlagsverhältnis bei gleichen Konzentrationen (0,001n) das Verhältnis der D.K. des Elektrolyten bei der Konzentration c zu der D.K. der 0,001 n Lösung.

Das Meßsystem bestand aus einem Ellipsoid, an dem ein Platinfaden mit Schellack angekittet war, der seinerseits mit einer Glaskapillaren zusammenhing, die einen Spiegel trug und war an einem Quarzfaden geeigneter Stärke - etwa 7-9μ- aufgehängt. Ellipsoid und Feldplatten waren aus Gold angefertigt, um jegliche Unsauberkeit der Oberfläche, die Frequenzabhängigkeiten verursachte, zu vermeiden. Eine Deutung dieses Effektes gibt Fischer 3) in seiner Arbeit. Da es sich herausstellte, dass diese Frequenzabhängigkeiten erst bei grossen Konzentrationen wirksam werden, wurde zunächst das früher benutzte Vergleichsgefäss aus Silber weiter benutzt. Späterhin wurde es ebenfalls mit Goldelektrode und Goldellipsoid versehen, um durch Vertauschen beider Gefässe etwaige Abhängigkeiten des gemessenen Konzentrationsverlaufes der D.K. von den Meßsystemen festzustellen. Es soll an dieser Stelle vorausgeschickt werden, dass solche Abhängigkeiten nicht gefunden wurden. Eine genauere Beschreibung des Aufbaues und der Dimensionen erübrigt sich. Sie sind in der Arbeit von Orthmann 4) angegeben. Ebenso begründet Orthmann ein ballistisches Messverfahren, das in vorliegender Arbeit benutzt wurde und zeigt, dass die Ausschläge proportional zum Drehimpuls, also auch zur D.K. sind.

---

1) A.d.Ph. 5 Bd. 9 (1931)
2) R.Fürth. Zeitschr.f.Phys. 22 S. 98 (1924); 44 S. 256 (1927)
3) G.Fischer, Dissert. Berlin 1934: Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen
4) A.d.Ph. 5 Bd. 9 (1931)

Der grösste Vorteil der ballistischen Methode liegt darin, dass die Energiemengen gegenüber einer statischen Methode um ein Vielfaches kleiner sind, und daher die Gefahr einer Wärmestörung geringer wird, sodass man mit diesem Verfahren konzentriertere Lösungen untersuchen kann als mit dem statischen Verfahren. Die grösste Energiemenge, die in das Messgefäss hineingeschickt wurde, war etwa 4 Wattsec bei einem Stromschluss von 0,13 Sec und einer Senderleistung von 30 Watt. Da alle Messungen im niederfrequenten Bereich ausgeführt wurden, musste darauf geachtet werden, dass Polarisationen unbedingt vermieden wurden. Die Untersuchungen von Fischer 3) über die Frequenzabhängigkeit ergaben eindeutig, dass man bei 200 K Hz keine Verfälschung durch Polarisation mehr zu erwarten hatte.Um die Temperaturen beider Gefässe konstant zu halten, waren sie in ein Wasserbad von etwa 12 Ltr gehängt und es wurden zwischen je 2 Einzelmessungen Pausen von 3-30 Minuten eingelegt, um einen Wärmeausgleich zwischen Wasserbad und Gefäss sicherzustellen. Als gute Kontrolle des Ausgleiches erwies sich die Rückeinstellung des Nullpunktes, dessen Änderung mit dem Aufhören einer Wärmestörung verschwand.

II. Störungen und deren Beseitigung

Es zeigte sich, dass es zunächst schwierig war, die Messergebnisse genau zu reproduzieren. Um die Ursache zu finden, wurde ohne Erneuerung der Vergleichslösung bei Konzentrationen von 0,001 n 0,005 n und 0,01 n in beliebiger Reihenfolge etwa einen Monat hindurch gemessen. Mit einer Messpipette wurden darum immer 40 ccm als konstante Menge eingefüllt, weil sich bei inkonstanter Füllhöhe an der Austrittsstelle des Platinfadens aus der Flüssigkeit verschiedene Drehmomente durch Änderung der Oberflächenkräfte ausbilden. In Tabelle I sind die Messungen an 0,001 n und 0,005 n Na Cl gegen 0,001 n Ag NO_3 wiedergegeben. Dabei wurde noch das Vergleichsgefäss mit Silber für Ag NO_3 und das mit platiniertem Platin für Na Cl benutzt. Jeder angegebene Wert ist dabei ein Mittelwert aus 10 Einzelmessungen. Ausserdem ist für jeden Mittelwert die Temperatur des Wasserbades mit angegeben.

Tabelle I

Ausschlagsverhältnis $\frac{0,001\ n}{0,001\ n}$ $\frac{Na\ Cl}{Ag\ NO_3}$	Temp.	Ausschlagsverhältnis $\frac{0,001\ n}{0,001\ n}$ $\frac{Na\ Cl}{Ag\ NO_3}$	Temp.	Ausschlagsverhältnis $\frac{0,005\ n}{0,001\ n}$ $\frac{Na\ Cl}{Ag\ NO_3}$	Temp.
0,8873	19,02°	0,8804	22,18°	0,8862	19,98°
0,8851	19,83°	0,8788	24,10°	0,8827	20,30°
0,8851	19,70°	0,8782	23,40°	0,8826	20,50°
0,8860	21,23°	0,8787	22,70°	0,8827	20,85°
0,8829	21,20°	0,8788	22,80°	0,8824	21,09°
0,8812	21,40°	0,8790	22,10°	0,8777	22,25°
0,8800	21,71°	0,8832	21,58°	0,8770	22,30°
0,8803	22,10°	0,8828	21,54°	0,8773	22,34°
0,8809	22,22°	0,8686	27,90°	0,8768	22,54°
				0,8767	22,80°

Was bei der Zusammenstellung der Werte sofort auffällt, ist ein systematischer Gang des Ausschlagsverhältnisses mit der Temperatur. Das ist leicht einzusehen, da die innere Reibung der Lösung

stark temperaturabhängig ist und sich bei etwas ungleichem Bau der Systeme durch Division beider Ausschläge nicht mehr kompensieren kann. Deswegen wurde zunächst die Grösse des Temperaturkoeffizienten festgestellt. Durch Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Ausschlagsverhältnisse ergibt sich ein Temperaturkoeffizient von - 0,26% pro Grad des Ausschlagsverhältnisses Messgefäss zu Vergleichsgefäss. Wenn man nun versucht, alle Werte auf eine einheitliche Temperatur zu korrigieren (in diesem Falle auf 20° C), so findet man, dass einige immer viel grösser herauskommen als der normale Anfangswert. In Tabelle II sind die korrigierten Werte für 0,001 n Na Cl wiedergegeben. Es bedeutet dabei N = Neueinfüllung im Messgefäss, W = Wiederholungsmessung mit derselben Lösung und R = Rückmessung, d.h. Messung einer 0,001 n Lösung nach vorhergegangener Messung von 0,005 n bezw. 0,01 n.

Tabelle II

Ausschlagsverhältnis $\frac{0{,}001\text{ n Na Cl}}{0{,}001\text{ n Ag NO}_3}$			
0,8852 N	0,8844 N	0,8854 W	0,8853 N
0,8864 W	0,8839 W	0,8882 R	0,8839 W
0,8888 R	0,8851 W	0,8859 W	0,8869 R
0,8856 N	0,8859 W	0,8849 W	0,8862 W
			0,8856 W

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass die Rückmesswerte von den anderen abweichen. Diese Abweichung ist als reell anzusprechen, denn der mittlere Fehler des Mittelwertes ergibt sich ohne Berücksichtigung der Rückmessungen bei der 0,001 n Lösung zu $\pm$ 0,0002. Die Abweichung des Rückmesswertes ist, wie nachstehend gezeigt, durch das Messgefäss bedingt und ist im Laufe eines oder zweier Tage vollständig verschwunden. Da es aber sehr lästig ist, nach einer Kontrollmessung längere Zeit zu warten, wurde der Versuch gemacht, den Effekt zu beseitigen. Es soll hierbei gleich erwähnt werden, dass z.B. die Erhöhung des Rückmesswertes nach Messung von 0,1 n 1-2% betrug und nach 4 Tagen noch nicht restlos verschwunden war. Zuerst wurden die Feldplatten kurzgeschlossen und nur während der Dauer einer Messung ungefähr 20 Sec geöffnet. Wie erwartet, ergab sich keine Änderung, denn das Messgefäss und Vergleichsgefäss bilden durch ihre Parallelschaltung stets einen Kurzschluss, der bei zu erwartender Polarisation diese in kurzer Zeit zum Verschwinden bringen müsste. Grössere Erfolge brachte ein Kurzschluss des Ellipsoides mit den Feldplatten. Die Rückmesswerte zeigten sofort eine bessere Normaleinstellung. Wenn sie nicht vollständig war, so lag es jedenfalls daran, dass der Kurzschluss aus rein technischen Schwierigkeiten nur geringe Zeit angelegt werden konnte. In Tabelle IV sieht man deutlich die Abhängigkeit der Rückmesswerte vom Kurzschliessen des Ellipsoides. Bei den angeführten Beispielen waren beide Gefässe aus Gold.

Tabelle IV

Elektrolyt	Anfangswert $\frac{0{,}001\text{ n}}{0{,}001\text{ n}}$	Rückmesswert $\frac{0{,}001\text{ n}}{0{,}001\text{ n}}$	Vorangegangene Konzentration	
H Cl: H Cl	1,0380	1,0459	0,03 n	nicht kurz
H NO3: H NO3	1,0342	1,0540	0,03 n	geschlossen
H_2SO_4: H_2SO_4	1,0387	1,0420	0,03 n	kurz
$AgNO_3$: $AgNO_3$	1,0399	1,0416	0,1 n	geschlossen

Der Grund der Erhöhung des Kontrollwertes ist sicherlich darin zu suchen, dass eine Schicht der Lösung grosser Konzentration trotz mehrmaligen Durchspülens mit einer 0,001 n Lösung an der Oberfläche des Ellipsoides haften bleibt, sodass eine Doppelschicht entsteht, die das Drehmoment des Ellipsoides ändern kann. Das würde mit der Wirkung des Kurzschlusses von Ellipsoid und Feldplatten nicht im Widerspruch stehen, denn das durch verschiedene Konzentrationen bedingte verschiedene Potential zwischen Ellipsoid und Feldplatten muss sich beim Schluss der beiden schnell ausgleichen. Bei den Messungen an $AgNO_3$ mit Goldsystem wurde bei jeder Neueinfüllung etwa 5 Minuten kurz geschlossen und es zeigte sich, dass die Normaleinstellung bedeutend besser war als bei anderen Salzen (s.Tab.IV), bei denen bei der Auswertung der Messergebnisse rückläufig auf alle Rückmesswerte verzichtet wurde.

Die Lösungen wurden mit Leitfähigkeitswasser hergestellt, das in einem Hartglasballon mit sehr kleiner Löslichkeit aufbewahrt wurde. Ein paraffiniertes Gefäss konnte nicht benutzt werden, weil sich dann eine Fettschicht auf der Lösung bildete, die am Platinfaden unsymmetrische Oberflächenkräfte bewirkte. Dadurch wird der Nullpunkt inkonstant, sodass die Schwankungen der Mittelwerte von Einzelmessreihen sehr gross werden können. Aus demselben Grunde wurde ebenfalls grösster Wert auf Staubfreiheit gelegt und die Ausgangslösung, meistens 0,5 - 1 n, durch ein Schott'sches Glasfilter gereinigt. Der mittlere Fehler des Mittelwertes aus 10 Einzelmessungen war bis zur Konzentration von 0,01 n kaum grösser als 0,05%.

III. Messergebnisse an KNO_3, $NaNO_3$, $AgNO_3$, HNO_3, HCl und H_2SO_4

Alle Messungen wurden grundsätzlich so behandelt, dass von jeder Konzentration vier verschiedene Reihen aufgenommen wurden. Die Lösung im Messgefäss wurde dabei einmal erneuert, um durch Vergleich der Ergebnisse etwaige Abweichungen feststellen zu können. Die Lösung im Vergleichsgefäss blieb während der Messungen eines Salzes unverändert, weil eine Inkonstanz - wie schon erwähnt - nicht zu befürchten war. Wenn die Genauigkeit manchmal nicht ausreichend war, wurde die Anzahl der Messreihen bis auf 6 vergrössert. In Tabelle V sind als Beispiele die Mittelwerte von KNO_3 wiedergegeben.

Tabelle V

C Mol pr Ltr	Ausschlagsverhältnis $\frac{A_c}{A\ 0,001}$ n K NO_3			
0,001	0,9620	0,9627	0,9620	0,9615
0,005	0,9608	0,9609	0,9601	0,9611
0,01	0,9557	0,9561	0,9559	0,9560
0,05	0,9137	0,9128	0,9125	0,9142
0,1	0,8139	0,8185	0,8175	0,8157

Bei grossen Konzentrationen von 0,01 n an streuen die Mittelwerte erheblich mehr. Für den Vergleich der Messwerte mit einer theoretischen Formel ist das nicht von grosser Bedeutung, und deshalb ist es unterlassen, durch Vergrösserung der Anzahl der Messreihen ei-

nen günstigeren mittleren Fehler zu erzielen. Säuren zeigen im allgemeinen grössere Schwankungen als Salze, aber trotzdem liess sich auch dabei der Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit genau genug verfolgen.

Nach der Theorie von Debye und Falkenhagen 5) soll die D.K. von Elektrolyten wegen des Bestehens einer bestimmten Relaxationszeit der Ionenatmosphäre proportional zu $\sqrt{c}$ (c = Konzentration in Mol pro Liter) zunehmen. Dieser Effekt ist frequenzabhängig und verschwindet für $\omega = \infty$. Bei Messungen im Niederfrequenzbereich, wo $1/\omega$ gegenüber der Relaxationszeit sehr gross ist, ergibt sich für $\sqrt{c}$ aus der Theorie der Proportionalitätsfaktor unabhängig von ω zu $\alpha = 0{,}047$, und zwar soll dieser für alle ein-einwertigen Salze den gleichen Wert haben. Das würde einer Formel $\varepsilon_c = \varepsilon_0(1+\alpha\sqrt{c})$ entsprechen, wenn ε_c die D.K. bei variabler Konzentration und ε_0 die D.K. des Wassers bedeutet. Ein zweiter hiervon unabhängiger Effekt ergibt sich nach Sack 6) infolge eines elektrischen Sättigungseffektes zwischen Ionen und Wasserdipolen, der eine Abnahme der D.K. proportional zu c bedingt. Als Proportionalitätsfaktor fand Sack für ein-einwertige Salze ungefähr $\beta = 3$. Die kombinierte Formel lässt sich demgemäss folgendermassen darstellen: $\varepsilon_c = \varepsilon_0(1+\alpha\sqrt{c}-\beta c)$. Damit sollen in Tabelle VI die Messergebnisse an $NaNO_3$, KNO_3 und $AgNO_3$ verglichen werden.

Tabelle VI

c	$NaNO_3$ gem. $\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{0,001\mu}}$	KNO_3 gem. $\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{0,001\mu}}$	$AgNO_3$ gem. $\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{0,001\mu}}$	berechnet
0,001	1,0000	1,0000	1,0000	1,0004
0,005	0,9988	0,9986	0,9972	0,9981
0,01	0,9939	0,9937	0,9941	0,9941
0,05	0,9579	0,9493	0,9378	0,9564
0,1	0,8823	0,8489	0,8528	0,9061

Die gemessenen Werte lassen sich für $NaNO_3$ recht gut mit der Formel bis 0,05 n vergleichen. Der Wert für α ($\alpha = 0{,}051$) stimmt dabei bis auf 8% mit dem theoretischen überein. Die viel grössere Abweichung von β ($\beta = 1{,}1$) ist ohne Bedeutung, weil seine Grössenbestimmung mehr eine Schätzung ist. Bei der Messung der D.K. von $AgNO_3$ traten grosse experimentelle Schwierigkeiten durch Silberabscheidung auf dem Goldsystem auf. Wie von Fischer gezeigt ist, bedingt jede Verunreinigung der Goldoberfläche einen Frequenzeffekt, der bei 200 K Hz das Ausschlagsverhältnis für Konzentrationen von 0,1 n bis 5% verfälschen kann, und zwar im Sinne einer Verkleinerung des Verhältnisses mit wachsender Konzentration und Frequenz. Der Abfall der D.K. bei 0,1 n war, wie es sich bei der Messung herausstelle, unwahrscheinlich gross. Beim Umtausch von Vergleichsgefäss und Messgefäss vergrösserte sich das Ausschlagsverhältnis um 4,5%. Trotzdem dürfte auch dieser, in Tabelle VI angegebene Wert durch erneute Silberabscheidung zu tief liegen. Es soll aber darauf hingewiesen werden, dass eine Abhängigkeit zwischen Gefässen und Ausschlagsverhältnissen bei andern Salzen nicht gefunden wurde, sodass die Silberabscheidung bei $AgNO_3$ Lösungen tatsächlich der Grund des Erniedrigungseffektes gewesen

5) Falkenhagen, Elektrolyte, Leipzig 1932 S.214
6) Sack, Physik. Zeitschr. 28, S. 199, 1927

ist. Bei der Messung an 0,05 n wurde es leider unterlassen, durch Umtauschen beider Gefässe einen gleichen Effekt nachzuweisen, sodass eine Wahrscheinlichkeit dafür besteht, dass der in Tabelle VI angegebene Wert ebenfalls zu tief liegt. Bis 0,01 n ist der oben erwähnte Einfluss kaum von Bedeutung. Die Auswertung der Messergebnisse wird demgemäss bis zu dieser Konzentration keine nennenswerte Abweichung gegen den Konzentrationsverlauf der D.K. nach der Formel geben. Ein Vergleich bei höheren Konzentrationen scheint dagegen bedenklich zu sein.

Die Darstellung des Konzentrationsverlaufes der D.K. von KNO_3 gelingt im Gegensatz zur Tabelle VI bis 0,05 n mit den Konstanten $\alpha = 0,12$ und $\lambda = 1,5$, wie aus Tabelle VII zu entnehmen ist.

Tabelle VII

c	KNO_3 gem.	KNO_3 ber.
0,001	1,0000	1,0000
0,005	0,9986	0,9977
0,01	0,9937	0,9937
0,05	0,9493	0,9485
0,1	0,8489	0,8879

Ein Vergleich bis 0,1 n gelingt durch Variation beider Konstanten nicht. Das ist auch ziemlich belanglos, weil die Theorie selbst ihre Gültigkeit auf stark verdünnte Lösungen beschränkt. In diesem Bereiche stimmen nach Tabelle VI alle 3 Salze und ebenso die von Fischer gemessenen Na CL und Na J in ihren Konstanten überein. Im weiteren Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit der D.K. wäre der Formeldarstellung gemäss ein positives Zusatzglied zu erwarten, weil die zweikonstantige Formel schon für Konzentrationen von $C > 1$ zu negativen Werten führen müsste.

Es liegt in der Eigenart der benutzten Methode begründet, dass bei grossen Leitfähigkeiten die Störquellen erheblichen Einfluss gewinnen. Um sich ein Bild von den Ausmassen zu machen, die sie bei den höchsten Konzentrationen annehmen können, wurden die Messungen an KNO_3 wegen des grossen Abfalls bei 0,1 n fortgesetzt, und es ergab sich schon bei 0,28 n ein Ausschlagsverhältnis von Null. Wahrscheinlich haben Wärmeströmungen den grössten Anteil zu diesem Effekt. Es konnte auch gezeigt werden, dass sich der Frequenzeffekt ebenfalls wieder bemerkbar macht. Das ist nicht weiter verwunderlich, denn nach der Erfahrung kann die kleinste Verunreinigung der Goldoberfläche bei diesen hohen Konzentrationen die Ursache dieser Störung sein.

Im Laufe weiterer Untersuchungen wurde geprüft, ob das Stromfeld der Zuleitungen zum Messgefäss ein Drehmoment auf den versilberten Beobachtungsspiegel ausüben könnte. Es wurde eine Drahtschleife unter 45° zur Spiegelachse gelegt. Bei Stromstärken von 1 Ampere - entsprechend dem Stromdurchgang in einer 0,1 n Salzlösung - ergab sich ein Ausschlag von etwa 0,5 cm. Bei Parallel-Stellung war keine Einwirkung mehr nachzuweisen. Die Zuführungen wurden deshalb in entsprechender Weise angebracht, sodass eine Beeinflussung des Feldes der Zuführungen auf dem Beobachtungsspiegel ausgeschlossen erscheint. Um Streufelder aus andern Richtungen zu vermeiden, wurde das Glasrohr mit einer Schutzhülle aus Kupferblech umgeben, sodass nur das Blickfeld zum Spiegel freiblieb.

Die Rückeinstellung des Null-Punktes verläuft schon bei 0,05 n gänzlich gestört, und es ist von Orthmann nachgewiesen, dass diese Störung mit Wärmeströmungen im Gefäss parallel geht. Solange sich aber Konvektionsströme erst nach Erreichung des Maximalausschlages bemerkbar machen, haben sie auf die Ausschlagsgrösse keinen Einfluss. Zur Prüfung wurde die zugeführte Energie variiert und es wurde geschlossen, dass der Ausschlag ungestört ist, wenn sich keine Abhängigkeit zwischen Ausschlagsverhältnis und Energiezufuhr nachweisen lässt. 0,1 n Lösungen zeigten Abhängigkeiten und deshalb wurden die Ausschläge des Messgefässes von 10 cm auf 4 cm reduziert. Eine Abhängigkeit bei 0,05 n wurde aber nicht gefunden. Die Ausschläge des Mess- und Vergleichsgefässes ändern sich mit der zugeführten Energie gleichprozentisch. Im Falle, dass die Wärmeströmung sich ebenfalls gleichprozentisch mit der Energie ändert, wäre es nicht möglich, sie mit Hilfe des oben genannten Kriteriums nachzuweisen. Wenn man den Einfluss der Energie-Variation von 0,1 n Lösungen bei Ausschlägen unter 4 cm untersucht, muss man sich darüber klar sein, dass die Fehler der Ablesung der Scalenwerte sehr gross werden, sodass der gesamte Messfehler mit 2% nicht zu hoch geschätzt sein dürfte. Innerhalb dieser Fehlergrenze wären Wärmeströmungen nicht nachzuweisen. Wenn auch kein genaues Mass für die Verminderung des Ausschlagsverhältnisses durch Wärmeströmungen gegeben werden kann, so steht doch fest, dass die Grösse des Abfalls nicht allein darauf beruht. Alle Störeffekte, die auftreten, sind mehr oder weniger leitfähigkeitsabhängig. Selbstinduktion der Zuleitungen, Skineffekt in der Lösung und am Ellipsoid, Frequenzeffekt und Wärmekonvektion bedingen alle eine Verkleinerung des Ausschlages, und es ist denkbar, dass sie beim Zusammenwirken die Differenz zwischen berechneten und bemessenen Werten nach Tabelle VI ausmachen.

Es ist leider nicht möglich, einen Effekt unabhängig von dem andern zu untersuchen, sodass man kein bestimmtes Mass für seine Grösse erhält. In erster Annäherung lässt es sich beim Frequenzeffekt oder auch bei Wärmeströmung bei hochkonzentrierten Lösungen feststellen, wenn nämlich der zu untersuchende Effekt den überwiegenden Einfluss hat. Wie schon angedeutet, ist z.B. der Frequenzeffekt in Goldsystemen innerhalb der Messgenauigkeit nicht mehr nachzuweisen. Dass er nicht vollständig verschwunden ist, beweisen die Messungen an der 0,28 n Lösung. Eine absolute Beseitigung der auftretenden Effekte gelingt nicht und gerade deswegen muss man die Messergebnisse, die im Grenzgebiet ausgeführt wurden, ausserordentlich vorsichtig beurteilen.

Wenn bei allen ein-einwertigen Salzen die Konstante innerhalb der Fehlergrenze mit dem theoretischen Wert übereinstimmt, so muss erwartet werden, dass die Ergebnisse an den Säuren H Cl, $H NO_3$ und $H_2 SO_4$ nicht grundsätzlich anders ausfallen. Zunächst sollen H Cl und $H NO_3$ näher behandelt werden. Wenn auch, wie schon erwähnt, die Abweichung der Mittelwerte grösser ist als bei den Salzen, so sind doch die auftretenden Effekte so genau bestimmt, dass man sie mit der Formel vergleichen kann. Wegen der grossen Leitfähigkeit wurden die Säuren nur bis zu Konzentrationen von 0,03 n untersucht. H Cl und $H NO_3$ lassen sich, vom letzten Wert abgesehen, sehr gut in die Form $\varepsilon_c = \varepsilon_0 (1 + 0{,}55\sqrt{c} - 8\,c)$ bringen. Tabelle VIII zeigt die Übereinstellung mit den gemessenen Werten.

Tabelle VIII

c	H Cl gem. $\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{0,001}}$	H NO_3 gem.	berechnet
0,001	1,0000	1,0000	1,0000
0,005	0,9888	0,9911	0,9894
0,01	0,9665	0,9641	0,9656
0,03	0,8120	0,8056	0,8458

Wie schon angedeutet, ist die D.K. für 0,03 n kleiner als der berechnete Wert, Im übrigen sind H Cl und H NO_3 in ihrem Konzentrationsverlauf erwartungsgemäss gleichwertig. Im Gegensatz zu den einwertigen Säuren wird der Wurzelfaktor bei H_2 SO_4 um mehr als 60% kleiner. Der Vergleich mit der Formel gelingt bis 0,03 n. Dabei ist α = 0,2 und β = 5. Die Konzentration c ist äquivalent normal.

Tabelle IX

c	H_2 SO_4 gem. $\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{0,001}}$	berechnet
0,0005	1,0000	1,0000
0,0025	0,9942	0,9955
0,01	0,9696	0,9680
0,03	0,8797	0,8826

Bei H CL und H NO_3 könnte man durch Einführung eines negativen Korrektionsgliedes von der Form $-\gamma c^2$ die Differenz zwischen gemessenen und berechneten Werten ausgleichen. Auf ähnliche Weise lassen sich die Messwerte der Salze korrigieren. Die Messwerte gleichen sich dabei auch bei den höchsten Konzentrationen auf 0,5 bis 1% an. Zur besseren Übersicht ist der Konzentrationsverlauf der D.K. für alle Substanzen in Kurvenform wiedergegeben. Die ausgezeichnete Kurve entspricht einer Formel $\varepsilon_c - \varepsilon_0 (1 + \alpha \sqrt{c} - \beta c)$ und zwar ist α für alle Salze 0,051 für H Cl und H NO_3 0,55 und für H_2 SO_4 0,2. Entsprechend hat β die Werte 1,1 ; 8 und 5. Die relativ grosse Abweichung des Messpunktes für 0,05 n Ag NO_3 erklärt sich aus einem Frequenzeffekt infolge Silberabscheidungen auf das Ellipsoid.

Zusammenfassung

Es werden Messungen des Konzentrationsverlaufes der Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen in Abhängigkeit von der Konzentration nach einer Kraftwirkungsmethode mitgeteilt.

Zur Vermeidung von Wärmestörungen wird das von Orthmann ausgearbeitete ballistische Messverfahren benutzt, wobei die Ausschläge proportional zur D.K. sind.

Die Ausgangskonzentration war ausgenommen bei H_2 SO_4 immer 0,001 n : 0,001 n. Dieses Verhältnis wurde häufig als Kontrollwert während einer Messung zurückgemessen und es zeigte sich zunächst, dass der Rückmesswert bis 2% Abweichungen vom Anfangswert

hatte, der Rückmesseffekt konnte durch einen Kurzschluss von Ellipsoid und Feldplatten beseitigt werden.

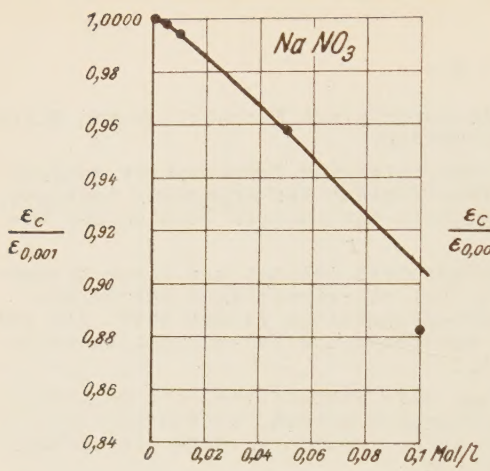
Durch Vergleich der bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Werte wurde der Temperaturkoeffizient der Apparatur bestimmt, der durch die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung der Lösungen bedingt ist.

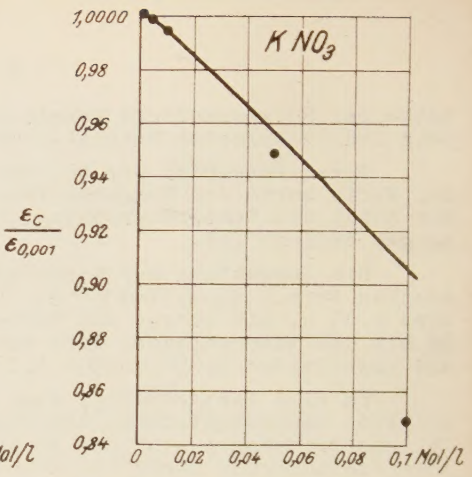
Die Auswertung der Messergebnisse gelingt mit einer theoretischen Formel $\varepsilon_c = \varepsilon_0 (1 + \alpha \sqrt{c} - \beta c)$ bei ein-einwertigen Salzen bis etwa 0,05 n. Die Grösse der Wurzelkonstanten stimmt dabei bis auf 8% mit dem theoretischen Wert von Debye und Falkenhagen überein, und zwar ist $\alpha = 0{,}051$ und $\beta = 1{,}1$.

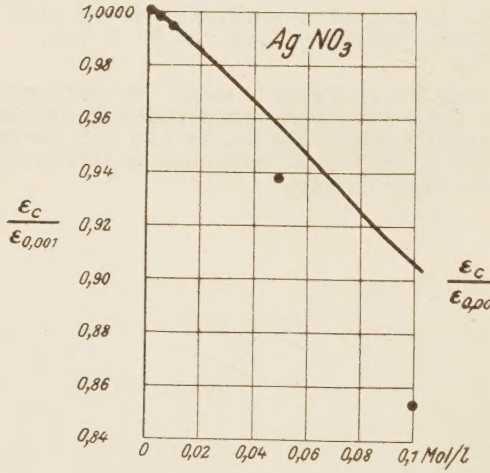
Es wird festgestellt, dass alle Störeffekte, die bei den höchsten Konzentrationen, die gemessen wurden, auftreten, leitfähigkeitsabhängig sind und in ihrer Zusammenwirkung eine scheinbare Erniedrigung ausmachen können.

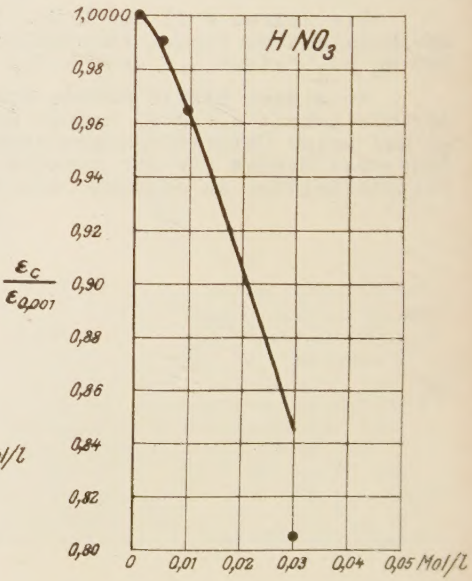
Die Säuren H Cl und H NO_3 lassen sich ebenfalls durch eine zweikonstantige Formel darstellen, wobei $\alpha = 0{,}55$ und $\beta = 8$ ist. Für $H_2\ SO_4$ ist $\alpha = 0{,}2$ und $\beta = 5$.

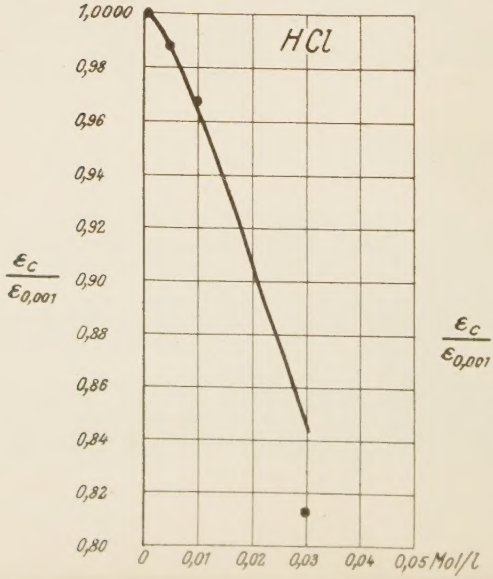
An dieser Stelle möchte ich Herrn Privatdozent Dr. Orthmann, der die Arbeit anregte, meinen Dank für seine fördernden Ratschläge und seine Unterstützungen aussprechen. Ebenfalls bin ich Herrn Geheimrat Nernst für die bereitwilligst zur Verfügung gestellten Institutsmittel zu grossem Dank verpflichtet.

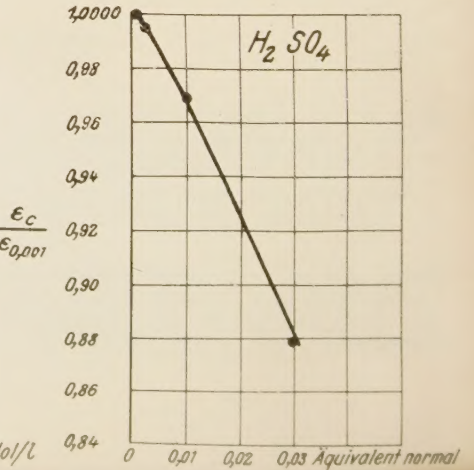

Na NO3
εc / ε0,001
1,0000
0,98
0,96
0,94
0,92
0,90
0,88
0,86
0,84
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1 Mol/l


K NO3
εc / ε0,001
1,0000
0,98
0,96
0,94
0,92
0,90
0,88
0,86
0,84
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1 Mol/l


Ag NO3
εc / ε0,001
1,0000
0,98
0,96
0,94
0,92
0,90
0,88
0,86
0,84
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1 Mol/l


H NO3
εc / ε0,001
1,0000
0,98
0,96
0,94
0,92
0,90
0,88
0,86
0,84
0,82
0,80
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05 Mol/l


HCl
εc / ε0,001
1,0000
0,98
0,96
0,94
0,92
0,90
0,88
0,86
0,84
0,82
0,80
0
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05 Mol/l


H2 SO4
εc / ε0,001
1,0000
0,98
0,96
0,94
0,92
0,90
0,88
0,86
0,84
0
0,01
0,02
0,03 Äquivalent normal

Lebenslauf

Am 2.12.1905 wurde ich Wolfdietrich Schaffeld in Peine (Hannover) als Sohn des Fabrikanten Hugo Schaffeld und seiner Ehefrau geboren. Ich besuchte die Vorschule und bis 1925 das Realgymnasium zu Peine. Von 1925 bis 1927 besuchte ich die Prima des Reformrealgymnasiums zu Braunschweig und bestand dort die Reifeprüfung. Darauf studierte ich in Hannover und nach einem Jahr in Berlin Physik, Chemie und Philosophie. Hier begann ich im Sommer 1931 die Bearbeitung der Dissertation.

Herstellung: VDI-Verlag G.m.b.H., Berlin NW 7